



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Dora Balen

Studentica 1. godine poslijediplomskog sveučilišnog studija Kemija

Istraživanje materijala pri uvjetima visokog tlaka

Kemijski seminar I

Zagreb, 20. svibnja 2026.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1.Visoki tlak	2
2.2. Dijamantna nakovanj ćelija	3
2.2.1. Povijest razvoja DAC-a	3
2.2.2. Konstrukcija i komponente DAC-a.....	6
2.2.3. Generiranje i održavanje hidrostatskog tlaka	10
2.2.4. Primjene DAC-a u istraživanju materijala pri visokom tlaku	11
2.3. Značaj sinkrotronskog zračenja za eksperimente u DAC-u	12
§ 3. ZAKLJUČAK	14
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XV

§ 1. UVOD

Materijali pod ekstremnim uvjetima visokog tlaka otkrivaju svijet koji je skriven ljudskom oku pri uobičajenim uvjetima. Tlak, jedna od temeljnih termodinamičkih varijabli, može u potpunosti transformirati tvar. Atomske udaljenosti se smanjuju, nastaju nove faze, a poznati spojevi dobivaju svojstva koja ih čine gotovo „egzotičnima“.¹ U prirodi, takvi ekstremi oblikuju planete, stvaraju dijamante i metaliziraju vodik unutar divovskih planeta, dok u laboratorijima znanstvenici nastoje reproducirati te uvjete kako bi razumjeli zakone koji upravljaju materijom i otkrili nove tvari.²

Ključni iskorak u ovim istraživanjima omogućila je primjena dijamantne nakovanj ćelije (*engl.* diamond anvil cell, DAC), koja kombinira iznimnu tvrdoću i prozirnost dijamanta kako bi se na mikroskopskim uzorcima generirali tlakovi i do nekoliko stotina gigapaskala, uz istovremeno praćenje njihovih strukturnih i fizikalnih promjena.² Od kasnih 1970-ih, razvoj sinkrotronskih izvora rendgenskog zračenja značajno je proširio mogućnosti istraživanja. Snopovi velike briljantnosti i uske kolimacije omogućuju precizno određivanje kristalne strukture i parametara jedinične ćelije materijala, čak i kada je uzorak manji od 30 mikrometara.^{1,3} Osim rendgenske difrakcije (XRD), sinkrotronske metode uključuju spektroskopiju i neelastično raspršenje, čime se dobiva iznimno bogata slika ponašanja materijala pod visokim tlakom.²

Današnji spoj DAC-a i sinkrotronskih tehnika omogućuje znanstvenicima da prate promjene materijala u stvarnom vremenu pri tlakovima usporedivim s onima u unutrašnjosti planeta, otkrivajući nova pravila kemije i fizike koja vrijede samo u ekstremnim uvjetima.^{1,3}

Takva istraživanja otvaraju vrata razumijevanju složenih fenomena, od faznih prijelaza do nastanka materijala koje priroda sama rijetko stvara, čineći visoki tlak fascinantnim alatom za otkrivanje nepoznatog svijeta materije.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Visoki tlak

Tlak je, poput temperature, osnovna termodinamička varijabla koja snažno utječe na stanje i svojstva tvari. Definira se kao sila koja djeluje okomito na površinu po jedinici površine i mjeri se u paskalima (Pa), pri čemu $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. U prirodi tlak varira u nevjerojatno širokom rasponu: od rijetkog vodika u međuzvezdanom prostoru s tlakom od približno 10^{-25} Pa, preko atmosferskog tlaka na Zemljinoj površini ($\approx 10^5$ Pa), do nekoliko milijuna atmosfera u središtu naše planete ili čak ekstremnih vrijednosti reda 10^{35} Pa u središtima neutronske zvijezde.⁴

Priroda već milijardama godina koristi ekstremne tlakove i temperature za transformacije materije, stvaranje zvijezda i planeta, metalizaciju vodika unutar divovskih planeta, pretvaranje grafita u dijamante, pa čak i za oblikovanje uvjeta koji su povoljni za nastanak života.^{4,5} Danas znanstvenici nastoje oponašati ove prirodne uvjete u laboratorijima kako bi bolje razumjeli Zemlju, druge planete i svemir te kako bi otkrivali nove materijale i faze tvari pod ekstremnim uvjetima.⁵

Tlak može izazvati dva ključna učinka na materijale. Prvo, može inducirati stvaranje novih faza pri visokim tlakovima promjenom potencijalne energetske površine i značajnim smanjenjem međuatomskih udaljenosti. Drugo, može dovesti do nastanka novih spojeva s nekonvencionalnim stehiometrijama promjenom sastavnog prostora materijala, uključujući pojavu novih oksidacijskih stanja. Te faze i spojevi često pokazuju egzotična fizikalna i kemijska svojstva koja nisu dostupna pri uobičajenom atmosferskom tlaku, što čini tlak učinkovitim alatom za razvoj novih materijala.⁶

Istraživanje visokih tlakova u znanstvene svrhe započelo je krajem 19. stoljeća, a ključan doprinos dao je Percy W. Bridgman s Harvarda, koji je razvio metode za generiranje i mjerenje tlakova do 10 GPa te proučavao kako tlak utječe na osnovna svojstva materijala, uključujući električnu i toplinsku vodljivost, viskoznost i kemijska svojstva.⁵ Za svoja otkrića Bridgman je 1946. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku, čime je postavio temelje moderne znanosti o visokom tlaku.

Znanost o visokom tlaku danas proučava tvari pod ultravisokim tlakovima, obično višestruko većim od atmosferskog, čime se značajno komprimira atomski volumen i mijenjaju međuatomske interakcije. Takvi uvjeti mogu inducirati strukturne fazne prijelaze, nove kemijske reakcije i promjene reoloških i fizikalnih svojstava materijala. Istraživanja visokog tlaka pružaju ključne uvide u ponašanje tvari u ekstremnim uvjetima i povezuju se s razvojem fizike, kemije, znanosti o materijalima i geoznanosti.^{4,5,7}

2.2. Dijamantna nakovanj ćelija

Dijamantne nakovanjske ćelije privukle su veliku pozornost u visokotlačnim istraživanjima kao vrijedan alat za proučavanje pripreme materijala, dinamike faznih prijelaza i fizikalne kemije pri ultravisokim tlakovima. Mogućnost postizanja tlakova do nekoliko megabara na mikroskopskim uzorcima revolucionirala je istraživanja u području ultravisokih tlakova. Njihove potencijalne primjene obuhvaćaju područja poput znanosti o materijalima, fizike kondenziranih tvari, kemije i geologije. Princip visokog tlaka u DAC-u temelji se na vrlo stabilnoj kristalnoj rešetki i velikoj tvrdoći dijamanta. U DAC-u se visoki tlak dobiva tako da se na dijamantni nakovanj djeluje vanjskom silom ili dodatnim tlačnim medijem (npr. tekućinom), čime se sila prenosi na uzorak. Zbog visoke tvrdoće dijamant zadržava stabilnu kristalnu strukturu i pri vrlo velikim opterećenjima, bez loma ili značajne plastične deformacije, pa može podnijeti ekstremne tlakove. Primjenom tlaka na dijamant dolazi do smanjenja volumena njegove jedinične ćelije, a međuatomske razmaci postaju manji. Time se smanjuje i raspoloživi prostor za uzorak između dva nakovnja, pa se uzorak mehanički komprimira. Smanjenje međuprostora pojačava međudjelovanja u uzorku (npr. između atoma ili molekule), što dovodi do promjena njegovih fizikalnih svojstava, poput strukture, električnog vodljivog ponašanja ili faznog prijelaza.^{2,8}

2.2.1. Povijest razvoja DAC-a

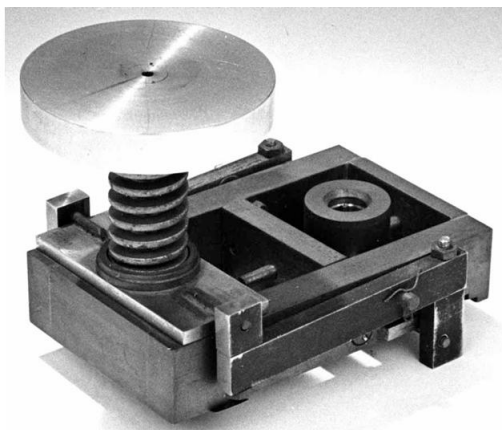
Razvoj eksperimentalnih tehnika za istraživanje materijala pri visokim tlakovima snažno je ovisio o tehničkim inovacijama koje su omogućile generiranje i kontrolu ekstremnih uvjeta. Rani temelji visokotlačne fizike postavljeni su početkom 20. stoljeća radom Percyja Bridgmana, koji je razvio sustave s dva suprotna metalna nakovnja (Bridgman anvil) te klip-cilindar uređaje za mjerenje električne otpornosti i kompresibilnosti do približno 100 kbar (10

GPa). Bridgmanovi uređaji dominirali su razdobljem od 1910. do 1950. godine i omogućili sustavna istraživanja faznih prijelaza u čvrstom stanju, no nisu omogućavali optički ili rendgenski pristup uzorku tijekom kompresije.⁸

U post-Bridgmanovskom razdoblju (1950.-1960-e), Drickamer i suradnici uvode uređaje s podržanim nakovnjima prilagođene za električna, Mössbauerova, optička i rendgenska mjerenja, čime proširuju raspon tlakova na nekoliko stotina kbar i otvaraju put istraživanjima ultra-visokih tlakova u čvrstom stanju. Paralelno se usavršavaju pojasnji visokotlačni aparati i višestruki nakovanj sustavi, osobito u kombinaciji s povišenim temperaturama, što omogućuje sintezu novih materijala i proučavanje faznih prijelaza relevantnih za geofizičke uvjete.⁸

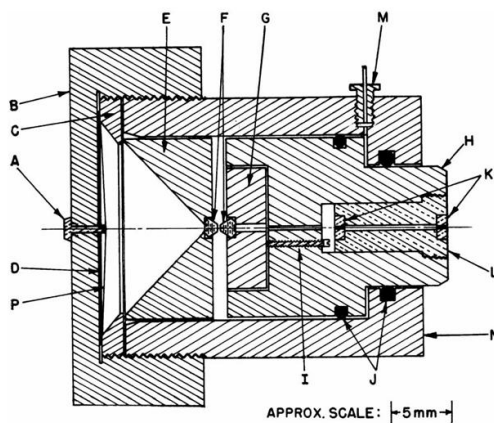
U tom kontekstu treba promatrati i prve pokušaje primjene dijamanta kao tlačnog elementa. Krajem 1940-ih i početkom 1950-ih na Sveučilištu u Chicagu razvijaju se rani eksperimenti s bušenim dijamantima. Lawson i Tang (1950.) konstruiraju tzv. “split-diamond bomb”, u kojoj je bušeni trokaratni dijamant služio kao prozor za rendgensko zračenje pri tlakovima do približno 20 kbar. Nedugo zatim John Jamieson buši usku rupu kroz cijeli dijamant većih dimenzija kako bi postigao tlakove do 30 kbar. Međutim, takva geometrija pokazala se mehanički nepovoljnom jer dijamant, iako izuzetno čvrst u tlačnom režimu, postaje osjetljiv na vlačna i smična naprezanja, što je često dovodilo do pucanja kristala.^{8,9}

Konceptualni zaokret nastupa krajem 1950-ih, kada se napušta ideja bušenog dijamanta i ponovno primjenjuje princip dvaju suprotnih nakovnja. DAC se može promatrati kao minijaturizirana verzija klasičnih uređaja s nasuprotnim nakovnjem, u kojima se vanjska sila multiplicira smanjenjem kontaktne površine između vanjske i unutarnje plohe nakovnja. Godine 1958. /1959. u National Bureau of Standards (NBS) Alvin Van Valkenburg i Charles Weir konstruiraju prvu modernu dijamantnu nakovanjsku ćeliju (Slika 1.), u kojoj su dva briljantno rezana dijamanta s malim ravnim plohama (culet) postavljena sučelice, a uzorak smješten između njih. Presudna inovacija bila je spoznaja da se uzorak može optički promatrati kroz dijamant tijekom kompresije, čime je po prvi put omogućeno istodobno generiranje visokog tlaka i *in situ* promatranje uzorka. Ovakva transmisijska geometrija, u kojoj zračenje prolazi kroz oba dijamanta i uzorak, ubrzo je postala standard u spektroskopskim i difrakcijskim eksperimentima.⁸⁻¹⁰ Gotovo istodobno Jamieson i suradnici razvijaju hidraulički pogonjenu dijamantnu ćeliju (Slika 2.) prilagođenu rendgenskoj difrakciji, u kojoj upadna rendgenska zraka prolazi paralelno s plohama dijamanta kroz komprimirani uzorak.



Slika 1. Originalna dijamantna nakovanj ćelija (Weir, 1958., NBS)⁹

Ovim su pristupom snimljene prve rendgenske difrakcijske slike minerala i drugih materijala pri tlakovima do približno 3 GPa, čime je potvrđena primjenjivost DAC-a za strukturna istraživanja.^{8,10}

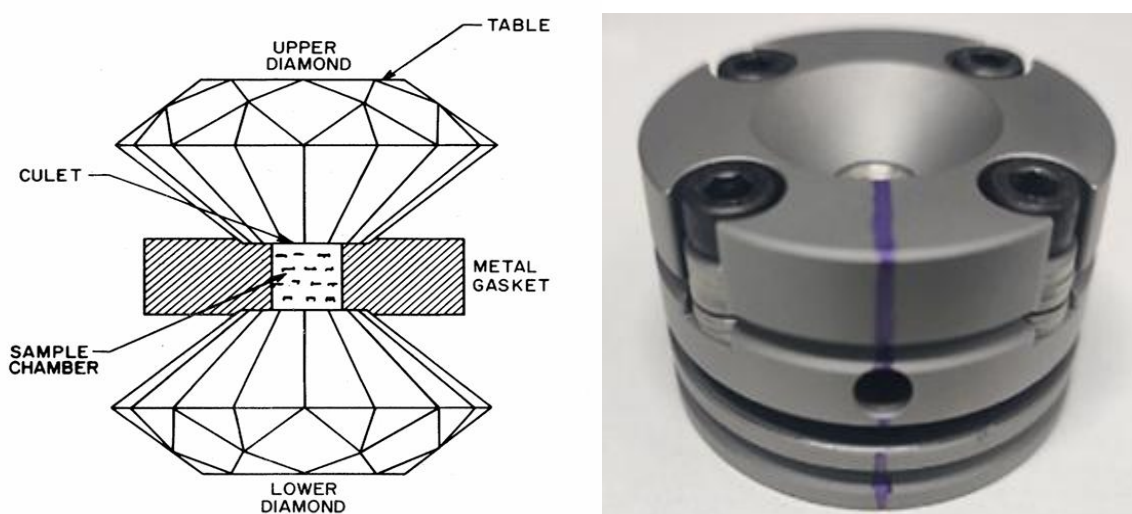


Slika 2. Prikaz hidrauličkog DAC-a⁹

Do kraja 1970-ih DAC je postao dominantan alat za istraživanja materijala pri ultra-visokim tlakovima. Kompaktnost, sposobnost generiranja iznimno visokih tlakova na mikroskopskim uzorcima te kompatibilnost DAC-a s optičkim i rendgenskim tehnikama omogućili su snažan razvoj visokotlačne fizike i kemije čvrstog stanja, kao i istraživanja materijala relevantnih za unutrašnjost Zemlje i drugih planeta.^{8,9}

2.2.2. Konstrukcija i komponente DAC-a

DAC je kompaktan visokotlačni uređaj u kojem se izuzetno visoki tlakovi generiraju kompresijom vrlo malog uzorka između dvaju suprotstavljenih dijamanata (Slika 3.a). Dijamanti su montirani u čvrsto mehaničko tijelo čelije (najčešće od čelika, Be-Cu legure ili tvrdih karbida), koje omogućuje njihovo precizno približavanje pomoću vijaka, mehanizma poluge ili hidrauličkog sustava (Slika 3.b). Budući da je kontaktna površina između dijamanta vrlo mala, već umjerene vanjske sile rezultiraju tlakovima reda desetaka do stotina gigapaskala u zoni uzorka.^{8,9}



Slika 3.a) osnovni princip DAC-a, b) 2D prikaz kućišta DAC-a^{2,8}

Ključna prednost DAC-a proizlazi iz činjenice da dijamant ujedinjuje mehaničku funkciju nakovnja i funkciju optičkog prozora, što omogućuje istodobno stvaranje ekstremnih tlakova i *in situ* praćenje strukturnih ili spektroskopskih promjena uzorka.^{2,8,9}

a) Dijamant (nakovanj i culet)

Dijamant je odabran za nakovnje zbog kombinacije izuzetne tvrdoće, visoke tlačne čvrstoće, velikog modula elastičnosti i kemijske inertnosti. U tlačnom režimu može izdržati tlakove veće od 400 GPa, nadmašujući metalne nakovnje korištene u ranijim sustavima s nasuprotnim nakovnjem.^{2,9}

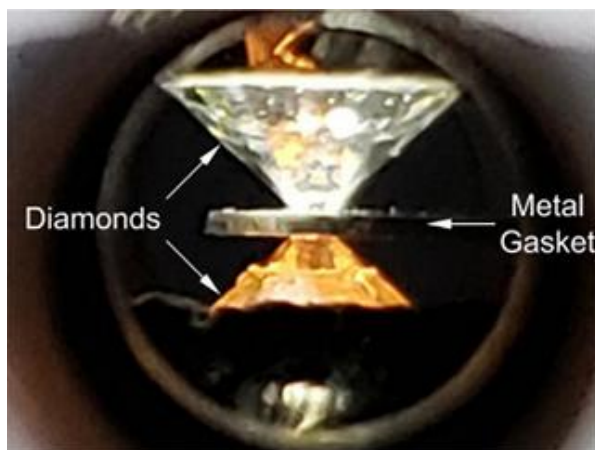
Osim mehaničkih svojstava, presudna je i njegova optička te rendgenska prozirnost. Dijamant propušta vidljivu i infracrvenu svjetlost te je relativno proziran za rendgenske zrake (tipično 15-50 keV), a nizak atomski broj ugljika osigurava malu apsorpciju rendgenskih zraka.

Visoka kristalna kvaliteta gem-dijamanta tj. dijamanta draguljske kvalitete s vrlo visokom prozirnošću i malim brojem defekata, minimizira Rayleighovo raspršenje i omogućuje difrakcijska, Ramanova i infracrvena mjerenja bez značajnog gubitka signala.^{2,9}

Nakovnji se izrađuju od briljantno rezanih monokristalnih dijamanta mase $\frac{1}{8}$ do $\frac{1}{2}$ karata. Na vrhu se formira ravna radna ploha, culet, tipične dimenzije 0,3–0,7 mm, obično paralelna s kristalografskim ravninama (100) ili (110)^{8–10}. Manji vršni dijelovi dijamantnog nakovnja (tzv. culeti) omogućuju postizanje viših tlakova, dok nakošeni nakovnji redistribuiraju naprezanja na veću površinu dijamanta, čime se postižu znatno viši tlakovi prije mehaničkog oštećenja nakovnja^{8,9}.

b) Metalna brtva i tlačna komora

Između dijamanta postavlja se metalna brtva (*engl.* gasket), koja ima ključnu ulogu u definiranju i stabilizaciji uzorkovne komore (Slika 4.). Brtva je tanka metalna folija (početne debljine približno 0,20–0,25 mm) koja se prethodno utisne između dijamanta, nakon čega se u središtu udubljenja buši mikrometerska rupa, promjera $\sim 200 \mu\text{m}$. Nakon utiskivanja, debljina brtve u zoni uzorka smanjuje se na približno 0,10 – 0,15 mm.^{2,8–10}.



Slika 4. Bočni pogled na DAC tijekom eksperimenta²

U rupu se smještaju uzorak, medij za prijenos tlaka (*engl.* pressure transmitting medium, PTM) i rubin tj. Al_2O_3 dopiran kationima Cr^{3+} (Slika 5.). Rubin se primjenjuje zbog svojih specifičnih optičkih svojstava: pri osvjetljavanju (najčešće laserskim snopom) emitira fluorescenciju čija se valna duljina i intenzitet mijenjaju s promjenom tlaka koji djeluje na kristal. U ranim fazama razvoja DAC-a tlak se određivao pomoću unutarnjih difrakcijskih

standarda, najčešće NaCl. Iz promjene parametra kristalne rešetke NaCl, dobivenog rendgenskom difrakcijom, određivao se volumen jedinične ćelije te se, primjenom odgovarajuće jednadžbe stanja, izračunavala vrijednost tlaka.⁹ Iako je metoda bila pouzdana, zahtijevala je difrakcijsko mjerenje pri svakoj promjeni tlaka, što je eksperimentalno bilo zahtjevno i vremenski ograničavajuće.

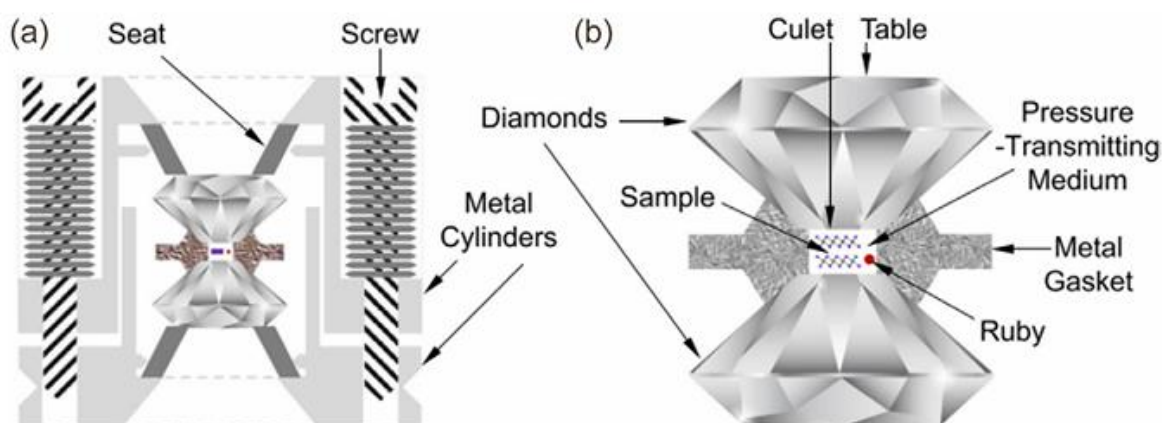
Značajan napredak postignut je uvođenjem rubinske fluorescencijske metode početkom 1970-ih godina. U uzorkovnu komoru stavi se mala čestica rubina, čija se fluorescencijska emisija pobuđuje laserskim zračenjem. Porast tlaka uzrokuje pomak karakterističnih fluorescencijskih linija prema većim valnim duljinama, a taj je pomak precizno kalibriran u odnosu na tlak.^{2,9} Veza između tlaka i valne duljine opisana je jednadžbom¹¹

$$p(\text{Mbar}) = \frac{a}{b} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^b - 1 \right] \quad (1)$$

pri čemu je λ_0 valna duljina pri referentnom tlaku, a a i b su empirijske konstante.

Ova metoda omogućuje brzo, nedestruktivno i vrlo precizno određivanje tlaka bez potrebe za ponovnim difrakcijskim mjerenjima. Dodatna prednost rubinske metode jest činjenica da proširenje fluorescencijskih linija može ukazivati na pojavu nehidrostatskih uvjeta, čime rubin djeluje ne samo kao manometar nego i kao indikator kvalitete tlačnih uvjeta u ćeliji.¹

Pri kompresiji brtva djelomično istiskuje materijal prema van, djelujući kao ojačavajući prsten koji smanjuje koncentraciju naprezanja na rubu culeta i sprječava izravan kontakt dijamanata. Fluid unutar brtve prenosi tlak približno hidrostatski na sve dijelove uzorka, što je ključno za promatranje finih faznih prijelaza bez oštećenja materijala. Uvođenje brtve predstavljalo je ključan korak u razvoju DAC-a jer je omogućilo stabilno zadržavanje uzorka i hidrostatskog medija, čime je uređaj postao kvantitativni eksperimentalni alat.^{2,8,9}



Slika 5. a) shematski presjek DAC-a, b) uvećana shema DAC-a tijekom eksperimenta²

Materijal brtve odabire se prema zahtjevima eksperimenta. Često se koriste nehrđajući čelici (301, 304), Inconel, Waspalloy, Be–Cu ili Re. Za eksperimente pri ekstremno visokim tlakovima preferiraju se metali s visokim modulom elastičnosti (npr. Re, Os, Ir), dok se u sustavima s vodom i povišenom temperaturom koriste kemijski inertniji materijali poput Ti ili Rh. U rendgenskim eksperimentima prednost se daje materijalima s nižim atomskim brojem kako bi se smanjila apsorpcija i interferencija u difraktogramu.^{2,8,10}

c) Uzorci i eksperimentalna konfiguracija

Uzorci u DAC-u tipično su dimenzija nekoliko desetaka mikrometara, što omogućuje postizanje izuzetno visokih tlakova i smanjuje rizik kod reaktivnih i eksplozivnih tvari. U najranijim eksperimentima uzorak se jednostavno stavljao kao malena hrpica na donji dijamant, pri stiskanju dio materijala istiskivao se prema rubu između ploha, stvarajući gradijent tlaka od centra prema periferiji, što je bilo korisno za kvalitativno opažanje, ali manje pogodno za precizna mjerenja. Uvođenjem brtvi i definiranih komora uzorka moguće je bolje kontrolirati debljinu i oblik uzorka, postići homogeniji tlak i smanjiti mehanička naprezanja koja bi mogla dovesti do pucanja kristala.

Uzorci mogu biti monokristalni, polikristalni, tekućine ili otopine. Također je tijekom jednog eksperimenta u DAC moguće postaviti više monokristalnih uzoraka te pri povišenju tlaka neovisno pratiti promjene na sva tri monokristala. Nadalje, u DAC-u je moguće provoditi sintezu materijala tako da se prethodno deponiraju reaktanti, a zatim se primijeni tlak. Promjene se mogu pratiti *in situ* tijekom povećanja i smanjenja tlaka, čime se može utvrditi je li neki fazni prijelaz reverzibilan ili nereverzibilan. Kod planiranja eksperimenta važno je uzeti u obzir

geometriju DAC-a, energiju snopa rendgenskog zračenja, izbor PTM-a, te činjenicu želimo li pratiti promjene i tijekom popuštanja tlaka u DAC-u^{2,8-10}.

2.2.3. *Generiranje i održavanje hidrostatskog tlaka*

U eksperimentima u DAC-u ključno je ne samo postići željenu vrijednost tlaka, nego i osigurati njegovu homogenu raspodjelu unutar uzorka. Idealni eksperimentalni uvjeti podrazumijevaju hidrostatski tlak, pri kojem naprezanje djeluje jednako u svim smjerovima, uzrokujući promjenu volumena bez promjena oblika uzorka. Suprotno tome, u nehidrostatskim uvjetima može doći do nejednolike raspodjele naprezanja u različitim smjerovima, što uzrokuje deformacije i smična naprezanja unutar uzorka.¹

Kako bi se postigli što približniji hidrostatski uvjeti, uzorak se u DAC-u smješta u komoru ispunjenu PTM-om. U početnim fazama kompresije, dok je medij u tekućem ili plinovitom stanju, tlak se prenosi ravnomjerno u svim smjerovima te se minimizira pojava devijatorskog naprezanja. Međutim, pri porastu tlaka većina medija postupno očvršćuje, čime se smanjuje njihova sposobnost homogenog prijenosa tlaka i započinje razvoj nehidrostatskih uvjeta.^{1,2}

Izbor odgovarajućeg medija stoga je od presudne važnosti za pouzdanost eksperimentalnih rezultata. Smjesa metanol–etanol dugo se koristila kao standardni medij jer održava približno hidrostatske uvjete do otprilike 9–10 GPa, dok dodatak vode može blago proširiti to područje stabilnosti. Za postizanje viših tlakova osobito su prikladni plemeniti plinovi, pri čemu He i Ar omogućuju gotovo idealne hidrostatske uvjete i pri vrlo visokim tlakovima.^{2,9}

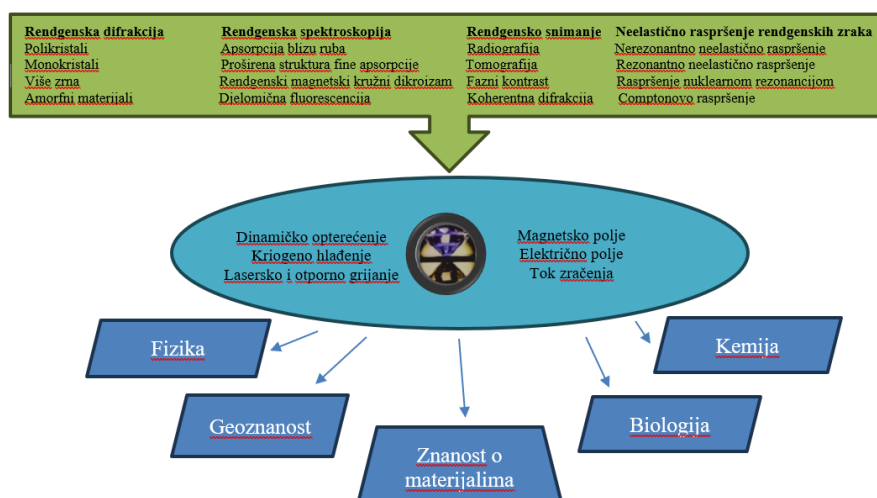
Nehidrostatski uvjeti imaju izravan utjecaj na podatke dobivene rendgenskom difrakcijom. U idealnim hidrostatskim uvjetima difrakcijski maksimumi su uski i simetrični, dok prisutnost devijatorskog naprezanja dovodi do njihova proširenja, pomaka ili čak cijepanja. Takve promjene mogu rezultirati netočnim određivanjem parametara kristalne rešetke i pogrešnom interpretacijom faznih prijelaza. Zbog toga je kontrola hidrostatičnosti jedan od temeljnih preduvjeta za pouzdanu analizu strukturnih promjena pri visokim tlakovima.¹

Na taj je način razvoj pouzdanih metoda generiranja, održavanja i mjerenja hidrostatskog tlaka postao temelj suvremenih istraživanja materijala pri visokim tlakovima. Upravo kontrola naprezanja i precizno određivanje tlaka omogućuju detaljno proučavanje

strukturnih transformacija, faznih prijelaza i novih kemijskih spojeva koji se stabiliziraju isključivo u ekstremnim uvjetima.

2.2.4. Primjene DAC-a u istraživanju materijala pri visokom tlaku

Osim što omogućuje postizanje tlakova usporedivih s onima u unutrašnjosti planeta, DAC je kompatibilan s brojnim eksperimentalnim tehnikama, uključujući optičke metode, rendgensku difrakciju i spektroskopiju.^{1,9}



Slika 7. Shematski prikaz DAC-a u istraživanjima materijala^{1,9}

Nedavna istraživanja pokazala su da se pomoću DAC-a mogu sintetizirati novi spojevi. Primjerice, sintetizirano je sedam različitih La-hidridnih spojeva, pri čemu se omjer vodika mijenjao ovisno o primjenjenom tlaku.¹² Pri nižim tlakovima spojevi su sadržavali manji udio vodika, dok su se pri višim tlakovima formirali spojevi s većim udjelom vodika. Na taj se način moglo pratiti kako se njihova struktura i elektronska svojstva mijenjaju s porastom tlaka.

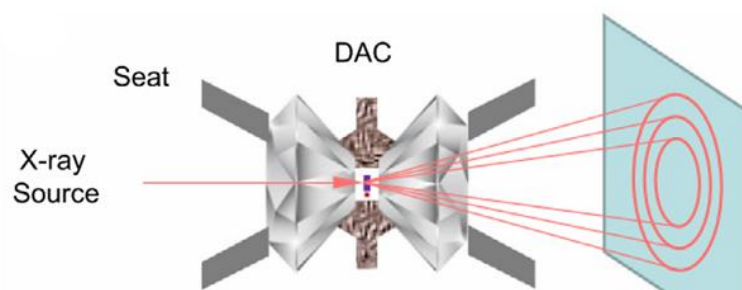
Također je pokazano da se pomoću DAC-a mogu mijenjati svjetlosna svojstva nekih organskih molekula koje inače ne emitiraju svjetlost.¹³ Ispostavilo se da povećanjem tlaka molekule počinju svijetliti u različitim bojama, ovisno o tome koliko je tlak visok. Na taj način, promjenom tlaka, moguće je kontrolirati boju emitirane svjetlosti. Dakle, primjenom visokog tlaka dolazi do promjena u strukturi molekula i njihovim međumolekulskim interakcijama, što zapravo omogućuje “upravljanje” emisijskim svojstvima organskih molekula.

Osim toga, DAC se pokazao korisnim i za proučavanje anorganskih materijala. Primjer je MgCl_2 , koji je pri visokim tlakovima prolazio kroz nekoliko faznih prijelaza, pri čemu se mijenjala koordinacija magnezijevih iona.¹⁴ Na nižim tlakovima MgCl_2 je imao poznatu slojevitú strukturu, a povećanjem tlaka pojavio se novi oblik u kojem su atomi magnezija bili u trigonalno-prizmatičnoj koordinaciji. Daljnjim povećanjem tlaka nastao je još jedan oblik, sličan cotunnite strukturi, u kojoj je Mg bio okružen s osam ili devet susjednih atoma Cl.

Upravo ta eksperimentalna prilagodljivost čini DAC iznimno vrijednim instrumentom u fizici, kemiji, znanosti o materijalima, geoznanostima pa čak i u biologiji (Slika 7.), jer omogućuje proučavanje materijala i spojeva u ekstremnim uvjetima koji se inače ne mogu postići.

2.3. Značaj sinkrotronskog zračenja za eksperimente u DAC-u

Pojava sinkrotronskog zračenja imala je značajan utjecaj na istraživanja pomoću DAC-a, jer je kombinacija DAC-a i sinkrotrona omogućila ispitivanje materijala pod ultravisokim tlakovima s iznimnom preciznošću. Izvori sinkrotronskog zračenja visoke energije proizvode intenzivan i usko kolimiran snop rendgenskih zraka prilagodljive energije, što omogućuje fokusiranje snopa na mikrometarske uzorke i dobivanje visokokvalitetnih difrakcijskih podataka čak i u megabarskom području tlaka (Slika 8.). Zahvaljujući velikoj briljantnosti, maloj divergenciji i mogućnosti brze promjene valne duljine, sinkrotroni omogućuju in situ praćenje faznih prijelaza, rekristalizacije i promjena u gustoći, ali i kombinaciju difrakcije s drugim metodama poput apsorpcijske spektroskopije ili neelastičnog raspršenja.⁹



Slika 8. Shematski prikaz in situ mjerenja rendgenske difrakcije uzorka u DAC-u²

Rendgenska difrakcija omogućuje analizu prostorne distribucije atoma unutar materijala na temelju interferencije zraka koje difrakcijom nastaju na redovito raspoređenim atomima kristalne strukture. Braggov zakon opisuje uvjet difrakcije:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

gdje je d razmak između mrežnih ravnina, θ kut upadnih zraka, a λ valna duljina rendgenskih zraka. Primjenom rendgenskog zračenja na uzorcima u DAC-u moguće je odrediti parametre rešetke, pratiti fazne prijelaze i analizirati elastične karakteristike materijala.²

Sinkrotronsko rendgensko zračenje idealno je za visokotlačna istraživanja jer visoka briljantnost i kolimacija omogućuju fokusiranje na mikrometarske uzorke i prodor kroz dijamante, metalni okvir ćelije i druge dijelove tlačnog sklopa, čime se smanjuje pozadina i poboljšava omjer signal/šum u difrakcijskim podacima. Prvi visokotlačni eksperiment u kombinaciji sa sinkrotronskim rendgenskim zračenjem izveden je 1977. godine na Hasylabu, a tijekom 1980-ih više linija na sinkrotronima prve i druge generacije, uključujući DESY, CHESS, SSRL, Photon Factory i SRS, počelo je rutinski provoditi visokotlačne XRD eksperimente.³ Dok su Spring-8 u Japanu, NSLS-II u Brookhavenu, te Diamond Light Source u Engleskoj sinkrotroni treće generacije, noviji izvori poput MAX IV i ESRF-EBS pripadaju četvrtoj generaciji te postižu veću koherentnost snopa, što je posebno važno za napredne difrakcijske tehnike i ključno za proučavanje vrlo malih uzoraka u DAC-u i praćenje suptilnih strukturnih promjena. Budući da su uzorci mikroskopski, a rendgenske zrake prolaze kroz dijamante koji apsorbiraju dio zračenja, visok intenzitet i energija snopa ključni su za dobivanje kvalitativnih podataka.³

Različiti tipovi uzoraka, uključujući monokristale, polikristale, amorfne i tekuće materijale, mogu se istraživati u *in situ* uvjetima, a kombinacija brzog stlačivanja DAC-a i laserskog/poluvodičkog - grijanja i hlađenja omogućuje praćenje faznih i kristalnih promjena materijala te ispitivanje ponovljivosti i reverzibilnosti transformacija.²

§ 3. ZAKLJUČAK

Istraživanja materijala pri visokim tlakovima otkrivaju jedinstvene fenomene i svojstva tvari koja nisu dostupna pri uobičajenim uvjetima. Visoki tlak omogućuje nastanak novih faza, kemijskih spojeva i transformacija materijala, čime se proširuju granice naše spoznaje u fizici, kemiji i znanosti o materijalima. DAC i sinkrotronske rendgenske metode pokazale su se ključnim alatima za generiranje ekstremnih tlakova na mikroskopskim uzorcima i za precizno praćenje strukturnih promjena u stvarnom vremenu. Kombinacija ovih tehnika omogućuje ne samo razumijevanje prirodnih procesa unutar planeta i zvijezda, već i razvoj novih materijala s potencijalno inovativnim svojstvima. Takav pristup potvrđuje važnost visokotlačnih istraživanja kao mosta između fundamentalne znanosti i primjene u tehnologiji te otvara put daljnjem otkrivanju nepoznatih zakona materije u ekstremnim uvjetima.

Istraživanjima materijala pomoću DAC-a bavi se relativno malen broj istraživačkih grupa u svijetu, budući da takvi eksperimenti zahtijevaju vrlo specijaliziranu opremu i ekspertizu. Za dobivanje vrhunskih, kvantitativno pouzdanih rezultata u pravilu su nužna mjerenja na sinkrotronskim mjernim postajama, gdje visoka briljantnost i fokusiranost snopa omogućuju proučavanje iznimno malih uzoraka pri ultravisokim tlakovima. Sinkrotroni pružaju intenzivne, visoko kolimirane rendgenske zrake širokog energetskeg raspona, što omogućuje *in situ* praćenje faznih prijelaza, strukturnih promjena i novih faza materijala u DAC-u, uz prostornu i vremensku rezoluciju nedostižnu u laboratorijskim uvjetima.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. G. Shen, H.K. Mao, *Rep. Prog. Phys.*, **80**, (2017) 1–53.
2. B. Wei, L. Lin, J. Zhang, Z. Zhan, Z. Cheng, J. Jiang, *Phys. Status Solidi – RRL*, **18**, (2024) 2300469–2300482.
3. J. Liu, *Chin. Phys. B*, **25** (2016) 076106-1–13.
4. G. Deng, *Adv. Mat. Sci.*, **3** (2019) 1–4.
5. J.S. Schilling, *Phys. Chem. Solids*, **59** (1998) 553–568.
6. M. Xu, Y. Li, Y. Ma, *Chem. Sci.*, **13** (2022) 329–344.
7. M. Berrada, G. Hu, D. Zhou, S. Wang, P.Q.H. Nguyen, D. Zhang, V. Prakapenka, S. Chariton, B. Chen, J. Li, J.D. Nicholas, *Commun. Earth Environ.*, **5** (2024) 1–10.
8. A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55** (1983) 65–108.
9. W.A. Bassett, *High Press. Res.*, **29** (2009) 163–186.
10. E. Soignard, P.F. Mcmillan, *High Press. Crys.*, (2004) 81–100.
11. Ruby pressure scale, (2.6.2025.), Wikipedia
https://en.wikipedia.org/wiki/Ruby_pressure_scale#:~:text=Development,is%20used%20to%20gauge%20pressure.&text=Since%20first%20demonstrated%20by%20Forman,scale%20in%20various%20experimental%20conditions (datum pristupa: 17.3.2026.)
12. D. Laniel, F. Trybel, B. Winkler, F. Knoop, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, A. Aslandukova, T. Meier, S. Chariton, K. Glazyrin, V. Milman, V. Prakapenka, I.A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 6987–6996.
13. Z. Xiao, W. Wang, J. Yu, Y. Yang, H. Zhu, S. Lu, Z. Wu, X. Yang, B. Zou, *Nat. Commun.*, **16** (2025) 8780–8791.
14. Y. Yin, L. Dubrovinsky, A. Aslandukov, A. Aslandukova, F.I. Akbar, W. Zhou, D. Laniel, A. Pakhomova, T. Fedotenko, K. Glazyrin, G. Garbarino, H. Fang, I.A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, *Inorg. Chem.* **65** (2026) 4174–4183.